



特 許 願

昭和47年9月 日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称 アミンの製法
2. 発明者 住 所 神奈川県横浜市緑区つつじが丘3番地
氏 名 藤 山 陽 一 (ほか1名)
3. 特許出願人 住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号
氏 名 (596) 三菱化成工業株式会社
(国籍) 代表取締役 篠島秀雄
4. 代理人 住 所 東京都世田谷区玉川台二丁目15番8号
電話 東京(03)700-7842
氏 名 (7029) 弁理士 小川恒郎
5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 要約書 1 通
- (3) 願書副本 1 通
- (4) 委任状 1 通

4字削除

47 091069

明 細 書

1 発明の名称 アミンの製法

2 特許請求の範囲

ニツケルおよびパラジウムを含む触媒の存在下に、ニトリルを液相で接触的に水添することを特徴とするアミンの製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ニトリルの水添不均化反応により対応する第1、第2および第3アミンを高収率で得られるアミンの製法に関する。

一般に、ニトリルの水素添加における反応熱は約30Cal/mol (不均化は数Kcal)である。従つて、ニトリルを水素と反応させて、第1、第2および第3アミンを製造する反応を気相方式で行なう場合には、多量の反応熱に基づく反応温度の上昇を制御することが難しいこともあつて、触媒層内に局部的高温部を生じ、原料もしくは生成物の分解による収率の低下、あるいは副生タール質の付着による触媒活性の劣化をもたらす。一方、上記のニトリルの水添反応を液相方式で行なえば、反応

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-47304

⑬公開日 昭49.(1974) 5. 8

⑫特願昭 47-91069

⑫出願日 昭47.(1972) 9. 11

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

6664 43

16 B311

7308 4A

139G33

7308 4A

139G2

熱の除去が極めて容易なため局部的高温部を生じないことから、上記のような収率低下あるいは触媒活性の劣化を避けることが可能となる。しかしながら、従来公知の触媒を使用する上記の液相反応(例えばインダストリアル・アンド・エンジニアリングケミストリー(Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.)第6巻第142頁(1965年))では、ニトリルから第1、第2および第3アミンを同時に製造することができないという欠点がある。

そこで、本発明者らは上記の従来法の欠点を解消するため上記のニトリルの液相水添反応につき種々検討した結果、ニツケル単味の触媒を使用する場合は、第1および第2アミンを生成するが第3アミンはほとんど生成せず、またパラジウム単味の触媒を使用する場合は、第3アミンと若干量の第2アミンを生成するが第1アミンはほとんど生成せず、一方、ニツケルにパラジウムを添加した触媒を用いると第1、第2および第3アミンを同時にまたは第2および第3アミンを同時に生成しうること、さらにはこれらのアミンの生成割合

。はニッケルとパラジウムの重量比を変えることにより大きく変えうることを見出したのである。

本発明者らは、上記の知見に基づきニトリルの水素添加反応により第1、第2および第3アミンを高収率で得られる工業的有利な製造方法を提供することを目的として研究を進めた結果、本発明を完成したもので、その要旨とするところは、ニッケルおよびパラジウムを含む触媒の存在下に、ニトリルを液相で接触的に水素することを特徴とするアミンの製法に存する。

本発明の方法においては原料ニトリルとして、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等の脂肪族ニトリルが通常用いられる。また、触媒としては、ニッケルにパラジウムを添加したものをそのまま、またはこれをアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、珪藻土等の担体に担持させて使用する。これらの触媒を調製するには、ニッケルおよびパラジウムそれぞれの可溶性塩、例えば硝酸塩、塩化物、硫酸塩等を原料として沈澱法、浸漬法等適宜の方法によることができる。これら

(3)

。媒がよい。

本発明の製法は、最も簡単には、適当な量の上記の触媒に上記の原料ニトリルおよび触媒を加え、水素ガスを導入して、好ましくはゲージ圧力10~100気圧、温度100~200℃で反応させることにより行なう。また、ニッケル-パラジウム触媒そのままもしくはそれを担体に担持した触媒を充填した固定床に、反応液と水素とを流通させて水素添加反応を行なうこともできる。従つて、本発明の方法は同分方法および連続方法のいずれにも好適である。

以上詳記したように、本発明のアミンの製法は、ニトリルを液相でニッケルにパラジウムを添加した触媒を用いて水素することにより極めて高収率でアミンが得られ、かつパラジウム/ニッケルの重量比が比較的小さい場合は第1、第2および第3アミンの三者が同時に生じうるが、パラジウム/ニッケルの重量比が大きくなるにつれ第2および第3アミンの両者のみとなり、さらに第3アミンの生成が特に増加していくように、ニッケルに

(5)

触媒におけるパラジウムのニッケルに対する重量比は反応成績に大きく影響する。例えばニッケルにパラジウムを添加する場合、Pd/Niの重量比が約0.1に達するまでは、第1アミンの生成は急減する反面、第2アミンの生成は急増し、第3アミンの生成は除々に増加する。さらにパラジウムの添加量を増すにつれ、第1アミンの生成は減少してPd/Niの重量比が約0.8でその生成はほぼ0となり、かつ一旦急増した第2アミンの生成も却つて減少する反面、第3アミンの生成は引続き上昇する傾向を有する。従つて、触媒中のパラジウムとニッケルとの比率は、反応生成物に所望されるアミン組成に応じて適宜選択されるが、パラジウム対ニッケルの重量比として0.5~4の範囲が好ましい。担体を用いる場合、担体に対する上記のニッケル-パラジウム触媒の担持量は、5~50重量%が好ましいが、この範囲外でも差支えない。反応は溶液を用いて行なうのが好ましく、溶液としては、例えばベンゼン、シクロヘキサン、イソプロパノールなどのような本反応に賦し不活性な溶

4

。に対するパラジウムの添加量を変えることにより第1、第2および第3アミンの各選択率(生成割合)を広範囲に変えうるなどの従来の製法には見られない特異なすぐれた効果を発揮する新規なアミンの製法である。

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。また、比較例としてニッケルのみもしくはパラジウムのみをアルミナに担持した触媒を用いて反応させた結果を説明する。なお、実施例および比較例中、 ϕ は重量によるものである。

実施例1

まず、触媒を次のようにして調製した。硝酸ニッケルと塩化パラジウムの混合水溶液(重量比でパラジウム/ニッケル=0.4/2を含む)に、4 ϕ ×4 ϕ Lに成形したアルミナ担体を浸漬し、取り出して乾燥後、350℃で空気中で、3時間加熱分解を行ない、その後同温度で水素中で3時間還元した。このようにして2%Ni-0.4%Pdをアルミナに担持した触媒を得た。

次に容量100mlのオートクレーブに、上記の触

(6)

触媒 1 とアセトニトリル 25ml および溶媒としてベンゼン 25ml を仕込み、水素ガスを導入し、150℃で全圧 50 気圧を保持しながら 3 時間反応させた。反応後、オートクレーブを氷水で冷却しながら生成物を取り出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果は次の通りであつた。

反応率 (アミン生成率) 97%

モノエチルアミン選択率 14%

ジエチルアミン 61%

トリエチルアミン 25%

実施例 2 ~ 5

実施例 1 と同様の方法であるが、Ni と Pd の組成を変えた触媒を用いて反応を行なつた結果および担体をアルミナからシリカに変えた Ni-Pd 触媒を用いて反応させた結果 (実施例 2, 3, 4 で反応原料はアセトニトリル)、ならびに反応原料をプロピオニトリルに変えて反応を行なつた結果 (実施例 5) をまとめて下記の第 1 表に示す。

比較例 1 ~ 2

ニッケルのみまたはパラジウムのみをアルミナ

に担持した触媒を用いた場合は、実施例 1 と全く同様にアセトニトリルを水素反応させた結果を、下記の第 1 表に示す。

第 1 表

例	触媒	担 媒			反応時間 (hr)	生 成 ア ミ ン			
		ニッケル	パラジウム	担 体		反応率 %	選 択 率 %		
		%	%				第 1 アミン	第 2 アミン	第 3 アミン
実 施 例	2	2	2	アルミナ	3	100	0	10	90
	3	5	0.5	シリカ	1	0	30	55	15
	4	2	1	アルミナ	5	0	0	58	42
	5	2	0.5	アルミナ	15	0	20	20	60
	比較 例 1	2	0	アルミナ	5	0	65	55	0
比 較 例	2	0	2	アルミナ	2	0	0	1	100

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁護士 小 川 恒 郎

(7)

(8)

6. 前記以外の発明者

発明者

住所 神奈川県川崎市高津区宮崎 1367 番地

氏名 深 井 靖

出願人の住所変更届

昭和 48 年 8 月 31 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 事件の表示 昭和 47 年特許願第 91069 号

2 発明の名称

アミンの製法

3 住所を変更したもの

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内二丁目 3 番 1 号

新住所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代 理 人

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

三菱化成工業株式会社内

(5881) 弁護士 木 邑 林

修正ノセ

THIS PAGE BLANK (USPTO)